

11 JUL 1964

P.- 26.565

A 76.270
Case 273.312 ICB (AMS)



298568

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 11 de Abril de 1.964, con el número 298.568
e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana,
establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia,
Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN POLIMERO EN PARTICULAS
INSOLUBLE EN AGUA"

La presente invención se refiere a la prepara-
ción de polímeros secos en partículas, insolubles en agua,
formadores de películas, adaptados para ser dispersados
directamente en agua.

5 Se ha revelado un método para la deposición de
partículas de un polímero en emulsión que es tan duro que
es incapaz de formar una película de deposición a la tem-
peratura ambiente. Por este procedimiento, sin embargo,
las partículas que se depositan, aunque no se unen en una
10 película, si se agrupan juntas durante la deposición, de



forma que las partículas depositadas son esencialmente agregados de las partículas individuales dispersadas del látex original. Por otra parte, en la redispersión, estos agregados generalmente no se rompen en absoluto, de forma que el tamaño de las partículas que se redispersan son bastante grandes si se comparan con el tamaño de las partículas en el látex original. Para muchos propósitos, particularmente cuando ha de distribuirse un polímero en otros materiales, el no redispersarse en el pequeño tamaño original de partículas es un inconveniente importante a causa de la interferencia con una uniformidad y distribución adecuadas en los productos finales mixtos. Además, el procedimiento primitivo tiene el inconveniente de que es capaz de manejar únicamente polímeros que no forman películas a la temperatura ambiente.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que es posible formar polímeros secos, pulverulentos, insolubles en agua, formadores de películas, de un látex de los mismos, sea o no el polímero capaz de formar una película a la temperatura ambiente, y producir tales masas secas y en forma de polvo que son capaces de redispersarse en medios acuosos para formar esencialmente la misma distribución de tamaños de partículas en la redispersión que en el latex original.

De acuerdo con la presente invención, es necesario que el latex contenga grupos carboxilato en un miembro seleccionado del grupo que consista del polímero dispersado y el dispersante para el mismo, o en ambos, polímero y dispersante. Los grupos carboxilato a que se hace referencia pueden estar en forma ácida o en forma de sal

298568



metálica monovalente, tal como un metal alcalino, incluyendo el sodio, potasio o litio, o una sal amónica.

El polímero al que se refiere la invención puede ser cualquier tipo de polímero de emulsión obtenido por los procedimientos de polimerización de emulsión convencionales y de cualquier peso molecular deseado, obtenible con o sin la utilización de un agente de transferencia de cadena. Ejemplos de monómeros que pueden emplearse en la formación del polímero incluyen los ésteres vinilo de los ácidos grasos, que tengan de 1 a 18 átomos de carbono, especialmente acetato de vinilo; los nitrilos, amidas y ésteres de ácido acrílico o metacrílico, tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilol-acrilamida, N-metoximetilacrilamida, y los ésteres alcohólicos monovalentes saturados del ácido acrílico y ácido metacrílico; incluyendo aquellos derivados del metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, butanol terciario, butanol secundario, alcohol ciclohexanol-2-etilhexílico, alcohol tertoctílico, dodecanol, hexadecanol y octadecanol. Otros monómeros incluyen cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, estireno, viniltolueno, etileno e isobutileno. Dienes tales como isopropeno, cloropreno o butadieno pueden emplearse, especialmente en la forma de copolímeros elásticos sintéticos comunes, con acrilonitrilo, estireno, etc., pero los polímeros diénicos empleados deben ser del tipo formador de películas, es decir, deben ser esencialmente lineales más que reticulados.

El polímero puede contener grupos hidrofílicos o polares en una cantidad que sería insuficiente para hacer



al polímero soluble en agua. Esta limitación en la solubilidad limitaría, por lo tanto, la cantidad de metacrilamida o acrilamida o monómeros similares de carácter hidrofílico antes mencionados. Dentro de los límites de insolubilidad en agua, según se ha indicado, pueden emplearse otros monómeros funcionales, incluyendo aquellos que contienen amina, grupos hidroxilo o carboxilo, así como otros grupos de amida además de los nombrados ya específicamente. Ejemplos de grupos de amina incluyen la N-dimetilaminoetil-acrilamida o metacrilamida y dietilaminoetil-acrilato, metacrilato, éter vinílico, o sulfuro de vinilo. Ejemplos de monómeros que contienen hidroxilos incluyen el beta-hidroxietil-vinil-éter o el análogo sulfuro de vinilo, acrilato, metacrilato, o N-acrilamida sustituida o metacrilamida. Pueden también utilizarse los compuestos análogos que contienen hidroxialcoholo, ejemplos de los cuales incluyen el acrilato o metacrilato de beta-hidroxipropilo y 3-hidroxipropilo. El polímero puede contener cualquiera de los ácidos después mencionados dentro de los límites de insolubilidad en agua del copolímero resultante.

Pueden utilizarse emulsificadores o agentes dispersantes no-iónicos o aniónicos, en la preparación de los polímeros de emulsión.

Los agentes dispersantes aniónicos adecuados incluyen los sulfatos de alcoholes grasos superiores, tales como el sulfato de laurilo sódico, sulfonatos de alcoholarilo, v.g. isopropil-benceno sulfonatos o isopropilnaftaleno sulfonatos de sodio o potasio, sulfosuccinatos de alcoholes superiores de metal alcalino, v.g. octil sulfosuccinato de sodio, N-metil-N-palmitoiltaurato sódico, isotio

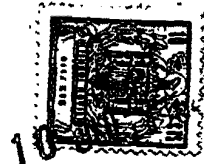
298568



nato oleico sódico, sales de metal alcalino de sulfatos o sulfonatos de alcoholarilpolietoxietanol, v.g. sulfato de t-octilfenoxipolietoxietil sódico que tenga de 1 a 5 unidades de oxietileno.

5 Agentes dispersantes adecuados no-iónicos incluyen los siguientes: alcoholfenoxipolietoxietanoles, que tengan grupos alcoholos de unos siete a dieciocho átomos de carbono y 6 a 60 o más unidades de oxietileno, tales como heptilfenoxipolietoxietanoles, octilfenoxipolietoxietanoles, metiloctilfenoxipolietoxietanoles, nonilfenoxipolietoxietanoles, dodecílfenoxipolietoxietanoles, etc.; de
10 rivados de polietoxietanol de fenoles de alcoholo enlazados por metileno; agentes que contienen azufre, tales como los producidos por condensación de 6 a 60 o más moles
15 de óxido de etileno con nonil, docecil, tetradecil, t-dodecil y mercaptanos similares, o con alcoholtiofenoles que tengan grupos alcoholos de seis a quince átomos de carbono; derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos de cadena larga, tales como laúrico, mirístico, palmítico, oleico, etc., o mezclas de ácidos tales como se
20 encuentran en el tall-oil que contienen de 6 a 60 unidades de oxietileno por molécula; condensados análogos de óxido de etileno de alcoholes de cadena larga, tales como alcohol octílico, decílico, laurico o cetílico, derivados de
25 óxido de etileno de compuestos polihidroxi eterificados o esterificados, que tengan una cadena de hidrocarburo hidrofóbico, tales como el monoestearato de sorbitan que contiene de 6 a 60 unidades de oxietileno, etc.; también, condensados de óxido de etileno de aminas de cadena larga
30 o ramificada, tales como dodecilamina, hexadecilamina y

298568



octadecilamina, que contienen de 6 a 60 grupos oxietileno; copolímeros bloque de óxido de etileno y óxido de propileno que comprenden una sección de óxido de propileno hidrofóbica combinada con una o más secciones de óxido de etileno hidrofílicas.

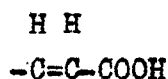
Como se manifestó anteriormente, el polímero, el agente dispersante, o ambos pueden contener grupos carboxilato. Si el polímero contiene tales grupos, pero no existen tales grupos en el agente dispersante, la proporción de unidades polimerizadas que contienen los grupos de ácido dentro del polímero debe ser de, por lo menos, el 3% en peso, y es preferible de 5% a 10% en peso o incluso hasta un 20% aproximadamente, siempre que el copolímero tenga grupos hidrofóbicos compensadores, para evitar que se hagan solubles en agua. Puede utilizarse cualquier ácido carboxílico olefinicamente insaturado, incluyendo los ácidos monocarboxí y policarboxi, monoolefínicos y poliolefínicos, incluyendo, por ejemplo, materiales tan ampliamente divergentes como el ácido acrílico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido aconítico, los ácidos alfa-alcil-acrílicos, ácido crotonico, ácido beta-acriloxi-propiónico, ácido acriloxi-polihidracriloxi-propiónico, con la estructura $CH_2=CHCOO(CH_2CH_2COO)_nH$, donde n es 3 ó 4, ácido alfa- y beta-vinilacrílico, ácido alfa, beta-isopropiliden-propiónico, ácido sórbico, ácido cinnámico, ácido maleico, ácido oleico, ácido undecilénico, ácido ricinoleico, ácido linoleico, ácido linolénico y otros.

Los mejores resultados se obtienen con la utilización de uno o más ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados que contienen sólo un enlace doble olefínico de

298568



5 carbono-a-carbono activado, es decir, un ácido que contiene un enlace doble olefínico que funciona fácilmente en una reacción de polimerización de adición a causa de que el enlace doble olefínico está presente en la molécula monómera, bien en la posición alfa-beta con respecto a un grupo carboxilo, de la forma



10 o bien añadido a un grupo metilénico terminal, de la forma $\text{CH}_2=\text{C} <$.

15 Acidos ilustrativos carboxílicos alfa, beta-insaturados, de la clase preferida descrita anteriormente, incluyen el ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido alfa-butil-crotónico, ácido angélico, ácido hidrosorbico, ácido cinnámico, ácido m-clorocinnámico, ácido p-clorocinnámico, ácido umbélico, ácido beta-benzalacrílico, ácido beta-metilacrílico (ácido isocrotónico o ácido 2-butenoico), y otros ácidos monocarboxílicos monoolefínicos; ácido sórbico, ácido alfa-etilsórbico, ácido alfa-etilsórbico, ácido alfa-clorosórbico, ácido alfa-bromosórbico, ácido beta-clorosórbico, ácido alfa, beta o gamma épsilon-dimetil-sórbico, ácido alfa-metil-gamma-benzal crotónico.

25 Acidos carboxílicos olefínicamente insaturados que contienen la estructura $\text{CH}_2=\text{C} <$ incluyen el ácido acrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-isopropilideno-acrílico, ácido alfa-estiril-acrílico (2-carboxi-4-fenil-butadieno-1,3), ácido beta-vinilacrílico (1-carboxibutadieno-1,3), ácido alfa-vinilacrílico, ácido beta-acriloxipropiónico, ácido beta-acriloxiacético, y otros.

30

298568

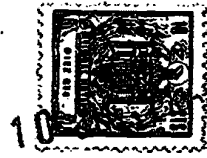


Los polímeros más convenientes se obtienen interpolimerizando un ácido monocarboxílico monoolefínico que tenga su enlace doble olefínico en posición alfa, beta al grupo carboxílico y presente en un agrupamiento de metileno terminal, tal como los ácidos acrílico y acrílico alfa-sustituído, incluyendo el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido itacónico, etc.

Si el polímero no contiene grupos carboxilo, bien en forma de ácido o de sal de un metal alcalino, o de hidróxido amónico, el dispersante debe incluir una pluralidad de grupos carboxilato, preferiblemente en forma de sal de un metal alcalino o hidróxido amónico. Ejemplos de tales dispersantes incluyen las sales del tipo antes mencionado de copolímeros que tengan un peso molecular de hasta unos 5.000 y preferiblemente de unos 750 a 5.000, de ácido maleico (o anhídrido) o ácido maleámico con estireno, éteres vinílicos o hidrocarburos etilénicamente insaturados que tengan de 5 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de tales hidrocarburos incluyen el 1-amileno, isoamileno, 1-hexano, diisobutileno, 1-deceno, dicitlopentadieno, beta-pineno y limoneno. Cuando el carboxilato está en el dispersante solo, el dispersante usado que contiene policarboxi debe estar presente en una cantidad de por lo menos 3% en peso, basado en peso de polímero, y que puede ser tan elevada como el 40% sobre el polímero. Pueden estar presentes otros agentes dispersantes aniónicos y no-iónicos, además del tipo de carboxilato antes mencionado.

Cuando los grupos carboxilato están presentes en ambos, polímero y dispersante, la suma del peso de uni

298568



dades que contienen carboxilo en el polímero más el peso del dispersante debe ser al menos un 3% basado en peso de polímero.

5 La dispersión acuosa o latex del polímero puede prepararse de cualquier forma adecuada y puede tener una concentración de 1/2 a 60% de sólidos, pero preferiblemente en el intervalo de un 15 a un 45% de sólidos. Al latex que contiene los grupos carboxilato en el polímero, en el dispersante, o en ambos, se añade un ión metálico polivalente. El ión puede ser cobre polivalente o ión mercurio 10 o puede ser un ión de calcio, magnesio, estroncio, bario, aluminio, plomo, circonio, cerio, cobalto, cromo, cinc, hierro, manganeso, níquel o estaño. La fuente de ión polivalente puede añadirse a la dispersión acuosa como óxido, 15 hidróxido, sal básica, o como sal neutra o ácida. La fuente de los iones debe ser tal que el óxido, hidróxido o sal añadida sea suficientemente soluble en el medio bajo las condiciones de acidez o alcalinidad reinantes para que haya una vinculación apreciable de los iones metálicos polivalentes producidos en el medio acuoso con los grupos carboxilato en el polímero o dispersante para formar una capa protectora o "piel" alrededor de las partículas de polímero, la cual impide la fusión de las partículas entre sí en el secado. La cantidad de iones polivalentes utilizada puede ser el equivalente estequiométrico (o más, tal como dos o tres veces el equivalente) de los grupos carboxilato disponibles en el polímero y/o el dispersante si la cantidad de tales grupos carboxilato es o se aproxima al mínimo requerido como se especificó anteriormente. Sin embargo, cuando se dispone de una cantidad mayor de gru-

20

25

30

298568

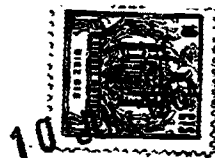


pos carboxilato, puede incluso utilizarse si se desea algo menos que el equivalente estequiométrico. El pH de la dispersión acuosa a la que se añade el ión de metal polivalente puede ser de 2 a 11. El óxido o hidróxido, tal como hidróxido cálcico, se añade preferiblemente a la dispersión ácida a un pH en el margen de 2 a 7. Sin embargo, a valores de pH de 6 a 10, es preferible añadir el ión metálico polivalente en forma de sal, siendo ejemplos preferidos el cloruro cálcico o el sulfato aluminico. Otras sales deseables incluyen los acetatos, tartratos, citratos, nitratos, bromuros y yoduros de los diversos metales polivalentes mencionados anteriormente.

Después de introducir el ión metálico que floccula o coagula el latex, se filtra el material coagulado y entonces se seca.

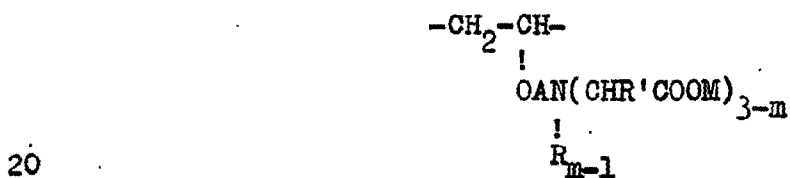
El desecado puede efectuarse simplemente a temperatura y presión ambientes, aunque puede ayudarse por vacío o aplicación de calefacción. Si se desea, el sistema puede someterse a un secado de pulverización, en lugar de las fases de filtración y posterior desecado. En aquellos casos donde ha de recurrirse secado por pulverización o desecado a temperatura elevada, puede ser conveniente aumentar la cantidad de carboxilato y/o ión de metal polivalente para resistir cualquier tendencia a la unión a las altas temperaturas empleadas.

El producto seco resultante contiene un polímero en partículas que puede someterse a una molienda u otra operación pulverizadora, pero es capaz, aún sin tal pulverización, de producir en la redispersión en un medio acuoso un latex de polímero en el que las partículas tienen



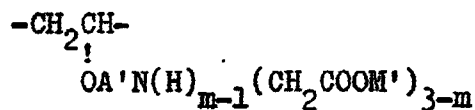
esencialmente la misma distribución de tamaño que en la dispersión de polímero de la emulsión original.

5 Con el fin de redispersar los polímeros para producir el latex con un tamaño de partícula prácticamente igual al del latex original, es tan sólo necesario añadir un agente de quelación para el ión metálico polivalente. Puede emplearse cualquier agente de quelación o agente complejante que sirva para separar el ión metálico polivalente de la escena del medio acuoso; por ejemplo, pueden
10 usarse sales de metales alcalinos de alcoholenpoliaminapoliacetatos, tales como etilendiaminotetraacetato sódico. También pueden emplearse los ácidos o sales revelados en la Patente de los EEUU 2.825.714. Ejemplos de los mismos incluyen polímeros que contienen de 1 a 100 % molar, y
15 preferiblemente, por lo menos 50% molar, de unidades que tengan la fórmula



donde A es un grupo alcoholeno de 2 a 18 átomos de carbono que tiene por lo menos dos de estos átomos de carbono en una cadena que separa el oxígeno de éter y el nitrógeno a
25 mínico, m es un número entero que tiene un valor de 1 a 2; R es H o un grupo alcoholo de 1 a 12 átomos de carbono, incluyendo el ciclohexilo, R' es H o metilo, y M está seleccionado del grupo que consiste de H, NH₄ y metales alcalinos. Los polímeros preferidos que tienen propiedades de quelación son aquellos que contienen de 60 a 100 % molar de grupos de la fórmula
30

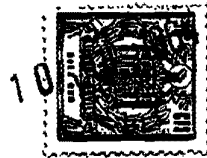
298568



5 donde A' es un grupo alquileo de 2 a 3 átomos de carbono,
m es 1 ó 2 y M' es H, NH₄ o un metal alcalino.

10 El agente de quelación puede añadirse en forma
de un material pulverizado seco poco antes de que el pol-
vo de polímero sea redispersado en el medio acuoso en el
que vaya a utilizarse. Alternativamente, un agente de que-
lación seco pulverizado puede mezclarse completamente con
15 el polvo de polímero inmediatamente después de la deseca-
ción del último polvo y antes del envío, de forma que el
usuario que compra el polvo de polímero necesite únicamen-
te añadirlo al medio acuoso para preparar el latex de polí-
mero disperso. En lugar de mezclar el agente de quelación
con el polvo de polímero seco, puede disolverse el agente
de quelación en el medio acuoso en el que va redispersar-
se el polvo de polímero seco. La proporción de agente de
20 quelación añadida es preferiblemente la cantidad neces-
aria para eliminar todos los iones metálicos polivalente
de la superficie de partículas de polímero en la redisper-
sión, pero la proporción molar del agente de quelación a
metal polivalente puede ser tan bajo como 0,7. En otros
términos, la cantidad empleada es preferiblemente el equi-
25 lente estequiométrico de los iones metálicos polivalente
presentes o añadidos.

30 Puede enviarse al lugar de utilización el polvo
seco que contiene las partículas del polímero y la sal de
metal polivalente del polímero y/o dispersante con la ven-
taja de que no es necesario pagar el gasto de envío del



medio acuoso. En aplicaciones en que un polímero dispersa
ble en agua haya de utilizarse con materiales secos, ta-
les como cementos inorgánicos, es muy ventajoso tener el
polímero dispersable en forma seca adaptado para ser mez-
5 clado con el cemento seco, de forma que no haya necesidad
de suministrar un envase separado de latex húmedo que se
venda con el envase de cemento y se mezcle por el consumi-
dor cuando se utilice el cemento. El polímero en polvo y
seco es redispersable, en presencia de un agente de quela-
10 ción, como se explica a continuación a prácticamente el mis-
mo carácter del latex con respecto a la distribución de
tamaño de partícula que el original del que fue hecho.

La invención, de este modo, proporciona un polvo
de polímero seco que puede ser redispersado para formar
15 un latex capaz de todos los usos llevados a cabo normal-
mente por tales latex. De este modo, pueden utilizarse pa-
ra la impregnación y revestimiento de cueros, papel y mate-
riales textiles, incluyendo tejidos, géneros de punto, no
tejidos, trenzados, y otros tipos de materiales textiles;
20 para revestimiento e impregnación de otros materiales po-
rosos, tales como madera, piedra, productos de fibro-cemen-
to, ladrillos y cerámica sin esmaltar, como aditivos para
cementos hidráulicos, soluciones de hilatura para la pro-
ducción de rayones de viscosa o cupraamoniaca, soluciones
25 de caseína, y latex de polímero que vayan a transformarse
en filamentos artificiales o películas. Los productos ob-
tenidos de los latex dispersos son sumamente buenos y en
algunos casos mejorados, con respecto a productos simila-
res hechos de los latex originales. La capacidad de los
30 polvos secos para redispersarse en prácticamente la misma

298568



distribución de tamaño de partícula que la presente en las redes originales, asegura la producción de películas, revestimientos e impregnaciones de carácter uniforme y asegura la distribución uniforme del polímero por todos los otros materiales, tales como cementos hidráulicos, a los que se incorpora el polímero.

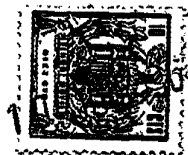
En los siguientes ejemplos que son ilustrativos de la presente invención, las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

A 100 partes de un latex terpolímero de etilacrilato/metilmetacrilato/ácido itacónico (relación de peso 87/10/3) con el 5% (en peso de polímero) de octilfenoxipoli(40)-etoxietanol (emulsificante no-iónico) y 45 % de sólidos, se añadieron 18 partes de un copolímero de diisobutileno/anhidrido maleico en su forma de sal mitad amida-mitad amonio. Mientras la mezcla se agitó, se añadieron 57 partes de una solución al 10% de cloruro cálcico (equimolar sobre base de maleico). Una porción de suspensión de polímero suave coagulada se secó en un horno a 60°C hasta corteza dura que a su vez fue después pulverizada en pequeños gránulos. Otra porción de suspensión de polímero se secó por pulverización en una cámara caliente para dar un polvo fino y de fluidez libre de densidad aparente 0,404 g/ml.

Estos polvos, aunque no son dispersables en agua, se dispersan rápidamente en una solución acuosa de sal pentasódica del ácido dietilentriamina pentaacético. Se usaron estas proporciones: 35 partes de polvo seco, 25 partes

298538



de agente de quelación y 150 partes de agua, (la proporción molar usada de Ca^{++} / agente de quelación, fue 1/0,8). El latex reconstituido fue estable y tenía un tamaño de partícula idéntico al del latex original (según se determinó por un método standard de ultracentrífuga). El latex forma una película de polímero continua con el secado al aire.

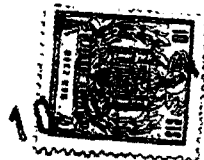
Ejemplo 2

De forma similar a la descrita en el Ejemplo 1, se obtuvo una mezcla floculada usando los tres componentes siguientes: (1) un latex terpolímero de etilacrilato/estireno/ácido metacrílico (65/30/5) que contenía 1 % de sulfato dodecil-sódico y 30% de sólidos; (2) 10 partes (sobre base de polímero) de dispersante diisobutileno-maleico, descrito en el Ejemplo 1; y (3) una cantidad equimolar (sobre base de grupos carboxílicos totales) de, bien $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o $\text{Zn}(\text{OH})_2$. El polímero floculado se secó al aire a temperatura ambiente hasta sólido duro, que se redispersó espontáneamente a un latex estable en una solución al 4,0 % de etilendiaminotetraacetato tetrasódico (1 parte de polvo y 20 partes de solución).

Ejemplo 3

A 300 partes de un latex terpolímero de etilacrilato/metilmetacrilato/ácido metacrílico (66/24/10) que contenía 6 % de octilfenoxipoli(40)-etoxietanol y 33,3 % de sólidos, se añadieron con agitación 9 partes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ suspendidas en 100 partes de agua. La mezcla resultante fue secada por pulverización en una cámara a 170-180°C, obte-

298568



niendo un polvo blanco y de fluidez libre. El polvo se re
dispersaba espontáneamente en soluciones al 5,0 % de N-hi
droxi-etil-etilendiamina-triacetato trisódico en un caso, y
en polifosfato sódico en otro, para dar dispersiones esta
bles (1 parte de polvo y 10 partes de solución).

Ejemplo 4

Se hizo una mezcla seca de polvo dispersable,
descrito en el Ejemplo 3, con cemento:

10

	<u>Formulación especial</u>	<u>Formulación ordinaria</u>
Mezcla seca:		
Arena	825	825
Cemento	275	275
15 Polvo dispersable	27,5	-
Versene 100 (el agente de quelación usado en el Ejemplo 1)	5,3	-
Agua	155	150

20

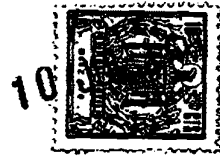
Las mezclas de cemento fueron homogeneizadas separadamen-
te con agua y cada una se dejó reposar sobre un tablero
durante cuatro horas. El cemento duro resultante de la
formulación especial tenía buena adhesión al tablero y
excelente resistencia. La formulación ordinaria, sin adi-
25 tivo de polímero, tenía adhesión pobre y fue comparativa-
mente bastante débil en resistencia mecánica.

Ejemplo 5

30

A 200 partes de un latex copolímero de vinilace-
tato/etilacrilato (90/10) que contenía el 2,5% de sulfona

298568



to de docecilbenceno sódico y 35% de sólidos, se añadieron 25 partes de un copolímero hidrolizado de diisobutileno/maléico en forma de sal sódica. Se agitó la mezcla y se añadieron lentamente 132 partes de una solución al 5% de cloruro cálcico. La suspensión se secó en un horno a 50 - 55°C hasta una corteza seca que se pulverizó. El material pulverizado se redispersaba en 200 partes de solución al 6,5% de la sal sódica de poli(ácido viniloxietilaminadiacético) hasta un latex estable.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 16 de Abril de 1.963, bajo el número 273.312, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para producir un polímero en partículas insoluble en agua, que es dispersable en agua, por coagulación de una dispersión acuosa de un polímero de emulsión y por secado, caracterizado por que o el polímero o el agente dispersante o ambos contienen grupos carboxilato y la coagulación se efectúa por suficientes iones metálicos polivalentes para formar una capa resisten

298558



te a la cohesión sobre las partículas.

5
10
2.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por que la suma del porcentaje en peso en el polímero en unidades del polímero que contienen grupos carboxilato y del porcentaje en peso basado en el peso de polímero de dispersante que contiene carboxilato es por lo menos del 3%, siendo los grupos carboxilato de ácido libre o de sales amónicas o de metales alcalinos, y la coagulación es efectuada añadiendo una cantidad de un ión de metal polivalente que es por lo menos el equivalente estequiométrico de los grupos carboxilato en el mínimo de 3% definido anteriormente.

15
3.- Un procedimiento de acuerdo con el punto 1 caracterizado por mezclar un agente de quelación seco con el polímero seco en una cantidad equivalente al ión metálico polivalente.

4.- Un procedimiento para producir un polímero en partículas insoluble en agua.

20
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

10 JUL 1964
Alcorno de Echarra
P. A. Fedat.
[Handwritten Signature]
298568